

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **60-190409**(43)Date of publication of application : **27.09.1985**

(51)Int.Cl.

**C08F297/08**// **C08L 53/00**(21)Application number : **59-046521**(71)Applicant : **MITSUI TOATSU CHEM INC**(22)Date of filing : **13.03.1984**(72)Inventor : **ASANUMA TADASHI****(54) POLYPROPYLENE BLOCK COPOLYMER FOR INJECTION MOLDING****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** The titled copolymer that is obtained by polymerization of more than half amount of propylene with a stereo-regular polymerization catalyst followed by copolymerization of propylene and ethylene, thus showing good valance between toughness and impact strength and large elongation on breakage.

**CONSTITUTION:** A stereo-regular polymerization catalyst such as  $TiCl_3-(C_2H_5)_2AlCl$  is used to polymerize propylene of less than 3wt% ethylene up to 60W 95wt% polymer yield, then the copolymerization of propylene and ethylene at a weight ratio of 90/10W10/90 at room temperature W 90°C and normal pressure W 50kg/m<sup>2</sup> is conducted in the bulk or gas phase process by 40W5wt% of the total polymer to give the objective copolymer satisfying the equation where  $T_c$  is the maximum crystallization temperature which is measured by means of differential scan thermoanalysis,  $M_w$  weight average molecular weight and  $M_n$  number average molecular weight which have been measured on the insoluble fraction in light oil at 30° C by means of GPC.

60-190409-2201 (Mw/Mn) 3.53/2.0

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-190409

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月27日

C 08 F 297/08  
// C 08 L 53/00

6746-4 J  
6746-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 射出成形用ポリプロピレンブロック共重合体

⑯ 特 願 昭59-46521

⑰ 出 願 昭59(1984)3月13日

⑱ 発 明 者 浅 沼 正 高石市取石3-4-1-133

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

射出成形用ポリプロピレンブロック共重合体

2. 特許請求の範囲

- 1) 立体規則性触媒を用いてエチレンが3重量%以下であるプロピレンを重合して全重合体の60~95重量%を得、次いでプロピレンとエチレンを重量比90/10~10/90で重合して全重合体の40~5重量%を得ることによつて得たポリプロピレンブロック共重合体であつて、しかも示差熱走査熱量測定法によつて測定した最大結晶化温度のピーク温度(T<sub>c</sub>)とポリプロピレンブロック共重合体の30℃の白灯油に不溶な部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が下式

$$\frac{1}{5} (120.0 - T_c) + (M_w/M_n - 3.5) > 0$$

で表わされるものであることを特徴とする射出成形用ポリプロピレンブロック共重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は剛性と耐衝撃性のバランスに優れ、しかも破断時の伸びの大きい射出成形用ポリプロピレンブロック共重合体に関する。

ポリプロピレン本来の高い剛性を保ち、しかも耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性を改良したものとしてプロピレンとエチレンとのブロック共重合体があり、中でも初めにプロピレンを単独重合或いは3wt%以下のエチレンと共重合して全重合体の60~95重量%を得、次いでプロピレンとエチレンを重量比90/10~10/90で重合して全重合体の40~5重量%を得ることによつて得たポリプロピレンブロック共重合体は比較的剛性と耐衝撃性のバランスに優れ、市場の要望に一致することから望ましいものである。この望ましいポリプロピレンブロック共重合体をさらに改良することを目的として上記範囲の中でさらにプロピレンとエチレンの重合比率を変えた多段重合、或いは、分子量を変えて多段重合する方法が数多く提案されている。

一方、近來の省資源、省エネルギーの要望から剛性、及び耐衝撃性のさらなる改良に加え、成形時の流れ性を改良することが要求されている。成形時の流れ性の改良には、重合体の分子量を低下させ、メルトフローインデックス（以下MFIと略記）を大きくすることが通常行われている。

ところで、このような対策を取ると成形時の流れ性は良好になるのであるが、理由は不明であるが、実際の成形物の耐衝撃性に相関すると言われる破断時の伸びがMFIを大きくするにつれて急激に小さくなり、成形物とした場合に問題が生ずる。従つて、剛性と耐衝撃性と同時に破断時の伸びの大きいポリプロピレンブロック共重合体が望まれているのが実情である。

本発明者は、上記問題の解決されたポリプロピレンブロック共重合体を鋭意探索した結果、特定の物性を有するものが破断時の伸びが大きいことを見出し、本発明を完成した。

本発明の目的は、剛性と耐衝撃性のバランスに優れ、しかも破断時の伸びの大きいポリプロピレ

ンブロック共重合体を提供することにある。

即ち、本発明は、立体規則性触媒を用いてエチレンが3重量%以下であるポリプロピレンを重合して全重合体の60～95重量%を得、次いでプロピレンとエチレンを重量比90/10～10/90で重合して全重合体の5～40重量%を得ることによつて得たポリプロピレンブロック共重合体であつて、しかも示差走査熱量測定法によつて測定した最大結晶化温度のピーク温度（ $T_c$ ）とポリプロピレンブロック共重合体の30℃の白灯油に不溶かつ沸騰n-ヘプタンに不溶な部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）が下式

$$1/5(120.0 - T_c) + (M_w/M_n - 3.5) \geq 0$$

で表わされるものであることを特徴とする射出成形用ポリプロピレンブロック共重合体である。

本発明において、示差熱走査熱量測定法（以下、DSCと略記する。）による測定は、通常市販の装

- 3 -

置を用いて行われる。この具体的な測定法としては周知であり、例えば、日体化学会編の新実験化学講座19「高分子化学Ⅱ」（昭和53年9月30日、丸善（株）発行）890～893ページに詳細に説明されている。

なお、DSCによつて測定した最大結晶化温度のピーク温度（ $T_c$ ）は、上記した方法により10°/minで加熱したときに測定される結晶化温度のピークの温度であり、このピークが複数個測定される場合はその最大のピークのものである。

本発明において、30℃の白灯油に不溶でしかも沸騰n-ヘプタンに不溶な部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記する。）で測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）は以下のようにして測定される。

ポリプロピレンブロック共重合体を130℃の白灯油に溶解し、次いで3時間かけてゆつくりと30℃に昇温し、30℃で12時間保つた後、ろ過して可溶部を分離する。不溶部をさらに白灯油で繰り

- 4 -

返し洗浄した後、ソックスレー抽出器を用いて沸騰n-ヘプタンで6時間抽出し、沸騰n-ヘプタンに不溶な部分を得る。次いで、該部はGPCにより $M_w/M_n$ が測定される。このGPCによる測定は、135℃で1,2,4-トリクロロベンゼンを媒体として用い測定される。分子量の算出はポリスチレンの標準分子量のものをを用い、Qファクター比として0.639（ポリプロピレンのQファクター/ポリスチレンのQファクター）を用い求める。

本発明においては、上記で求めた $M_w/M_n$ と $T_c$ が以下の関係式を満足する必要がある。

$$1/5(120.0 - T_c) + (M_w/M_n - 3.5) \geq 0$$

なお、

$$1/5(120.0 - T_c) + (M_w/M_n - 3.5) < 0$$

では、破断時の伸びが小さく、射出成形物の実際の耐衝撃性が劣る結果となる。

本発明においてブロック共重合体を得る重合では、立体規則性触媒を用いて初めにプロピレン単独或いは3重量%以下のエチレンと共重合して全重合体の60～95重量%を得、次いでプロピレンと

エチレンを重量比 90/10~10/90 で重合して全重合体の 40~5 重量% を得ること以外の条件については格別制限はない。

初めの重合をエチレン含量が 3 重量% より多くなる条件下で重合を行うとポリプロピレン本来の剛性が失われ好ましくない。初めの重合で得た重合体が全重合体の 60 重量% 未満でも同様に剛性が不良であり、又 95 重量% より多いと、耐衝撃性（特に低温での）が不良となる。後段の重合でのプロピレンとエチレンの反応比が重量比で 90/10 より大きいと耐衝撃性の改良が不充分であり、又重量比で 10/90 より小さい場合も同様に耐衝撃性の改良が不充分である。

ブロック共重合体を得る重合方法としては、不活性な炭化水素媒体を用いる溶液重合法、プロピレン自身を媒体として用いる塊状重合法、或いは気相重合法が採用でき、通常、常温~90℃、常圧~50kg/cm<sup>2</sup> で重合反応が行われる。使用する触媒としても高立体規則性のポリプロピレンを与える触媒系即ち、三塩化チタン又は三塩化チタンと三

塩化アルミニウムの共晶体或いはそれらを錯化物で処理したり、錯化物を存在させたものと、有機アルミニウム化合物からなる触媒系、三価又は四価のチタン化合物特にハロゲン化合物をハロゲン化マグネシウムなどの担体に担持して得た触媒と有機アルミニウム化合物からなる触媒系或いは上記触媒系にエステル、エーテル、アミン、アルコキシケイ素などの錯化物を添加したものなどが挙げられる。

ブロック共重合体を得るに当つて前段の反応及び後段の反応を制御して剛性と耐衝撃性のバランスの良好なものを得る方法については数多くの方法が知られており、特に後段での反応比に関するものとしては特公昭 44-20621 号、特開昭 53-35789 号、特公昭 49-40156 号、特公昭 49-24593 号、特公昭 47-26190 号などが、分子量に関するものとしては特公昭 44-19542 号、特公昭 47-7141 号、特開昭 49-61278 号、特開昭 50-142652 号、特開昭 54-139693 号などが、又、反応機など特定の装置を使用するもの

- 7 -

としては特公昭 49-12589 号、特開昭 57-145115 号、特開 57-170915 号などが挙げられる。本発明においては上記のどのような方法で得たものであつても良い。

こうして得られたブロック共重合体の Tc は、110~130℃ であるが、Tc は重合して得られたポリプロピレンブロック共重合体それ自身の組成だけでなく、造粒の際に添加される防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、核剤、色素、場合によつては残存する触媒残渣、流動性の改良のために添加されるポリエチレンワックスや流動パラフィン、或いは剛性の改良のために添加されるタルク、炭酸カルシウム、マイカなどによつて 20℃ も変化する場合がある。従つて、上記の各種添加物を適切に選抜して実際の成形物を製造する際のポリプロピレンブロック共重合体（即ち、本発明でいう射出成形用ポリプロピレンブロック共重合体に相当し、これは通常は造粒物であるが）の Tc が適切なものになるように管理される必要がある。

- 9 -

- 8 -

本発明において、前記式から明らかなように、Mw/Mn が比較的大きければ Tc の適切な範囲が広くなり有利である。しかしながら、ポリプロピレンの Mw/Mn はポリプロピレンの分子量が小さくなると小さくなる傾向があり、特に高流動性ポリプロピレンブロック共重合体（230℃ で測定したメルトフローインデックスとして 10 以上）においては、Tc を適切に管理して上記式を満足するようにしないと破断時の伸びが低下する。Mw/Mn を大きくする方法としては、比較的分量分布の広いポリプロピレンを与える触媒例えばハロゲン化マグネシウムにハロゲン化チタンを担持した触媒と有機酸エステルと有機アルミニウムからなる触媒を用いるか、或いは前段の重合をさらに何段階かに分けて分子量の異なるポリプロピレンを得る方法などを採用すると比較的 Tc の許容範囲が広くなり好ましい。

本発明のポリプロピレンブロック共重合体は剛性と耐衝撃性のバランスに優れ、しかも破断時の伸びが大きく、射出成形用として優れたものであ

る。

以下、実施例を げ本発明を説明する。

#### 参考例（ブロック共重合体の製造）

i) 特開昭 57-149320号 実施例1の方法で初めにプロピレン単独で次いでエチレンとプロピレンを共重合することでエチレン含量 10.0 重量%のブロック共重合体を得た。ただし、この時プロピレンで単独で重合して得た重合体は 135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度数（以下、 $\eta$ と略記する）が 1.15 で全重合体に対して 83 重量%であり、後段のエチレンとプロピレンの共重合部は、さらに 2 段階で行い、初めは全重合体の 8 重量%の重合体ができるようにプロピレン/エチレンの反応比が重量比で 50/50 で行い、次に全重合体の 9 重量%の重合体ができるようにプロピレン/エチレンの反応比が重量比で 32/68 で行い、後段の共重合で得た共重合体の  $\eta$  が 2.85 となるように重合した。こうして得たブロック共重合体パウダーは  $\eta = 1.44$ 、エチレン含量 10.1 重量%であ

つた。このパウダーをサンプル A とする。

ii) 1 ㍉のオートクレーグに n-ヘプタン 300 g、高活性三塩化チタン触媒（丸紅ソルグエー社製 TGY-24）40 g 及びジエチルアルミニウムクロライド 320 ml を加え、次いでプロピレンを装入し、全圧（ゲージ）10 kg/cm<sup>2</sup> で 70℃ で初めにプロピレン単独で重合してポリプロピレン 102 kg を得た。次いで 50℃ に降温した後エチレンとプロピレンを装入してエチレンとプロピレンの共重合を行い、全量で 123 kg のプロピレンブロック共重合体を得た。

この際初めのプロピレン単独の重合は  $\eta$  が 1.28 になるように水を装入して制御し、又共重合部は  $\eta$  が 3.02 となるように水を装入して制御した。共重合部のプロピレンとエチレンの反応比は重量比で 60/40 であつた。

得られた共重合体スラリーはメタノールで触媒を失活した後水洗し、次いでろ過して、ポリプロピレンブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体は  $\eta$  が 1.50、エチレン含量

- 11 -

6.9 重量%であつた。このパウダーをサンプル B とする。

#### 実施例 1～5 及び比較例 1～4

サンプル A、B を用い、2,6-ジターシヤリーブチル p-クレゾール 10/10000 重量比（対パウダー）及びスチアリン酸カルシウム 10/10000 重量比加え、さらに、それぞれにつき核剤、過酸化化物、炭酸カルシウムを加えるか又は加えずに造粒して、ペレットを得た。それぞれのペレットについて射出成形機で 8 cm × 16 cm × 2 mm のシートを製造し、物性を測定した。又、Tc 及び沸騰 n-ヘプタン不溶分の Mw/Mn を測定した。

結果は表に示す。

なお、物性は下記に従つて測定した。

メルトフローインデックス (9/10 min) ASTM D1238

降伏応力 (kg/cm<sup>2</sup>) ASTM D638-64T

破断時伸び (%) ASTM D638-64T

曲げ剛性度 (kg/cm<sup>2</sup>) ASTM D747-63

デューボン (kg/cm<sup>2</sup>/1/2 $\phi$ ) JIS K6718

アイゾット (ノッチ付) (kg/cm<sup>2</sup>/cm) ASTM D256-56

- 12 -

表 - 1

		実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1	2	3	1	2	4	5	3	4
組 成	使用 パウダー	A	A	A	A	A	A	B	B	B
	核 剤 ( /10000 )	5		10		10	10	10	15	10
	過 酸 化 物 ( /10000 )	2	1.5				0.8	0.8	2.3	2.5
	炭酸カルシウム ( /10000 )				100	100	100			
Tc (°C)		120.5	115.1	121.2	126.0	127.3	126.2	122.4	126.2	122.5
Mw/Mn		3.6	4.4	5.4	3.7	4.8	4.8	5.0	4.6	3.7
$1/5(120.0-Tc)+(Mw/Mn-3.5)$		0.0	1.88	1.66	-1.0	-0.06	0.06	1.02	-0.14	-0.3
MFI (g/10min)		44.5	43.6	23.2	44.6	23.8	36.1	43.5	42.0	48.0
降伏応力 (kg/cd)		278	271	282	273	283	276	261	263	260
破断時伸び (%)		340	570	640	53	85	280	407	56	54
曲げ剛性度 (kg/cd)		11200	10800	11300	10900	11500	10800	9800	9900	9800
デュポン衝撃強度 (kg・cm/1/2φ <sup>2</sup> )	23°C	65	69	68	64	54	64	82	80	78
	-10°C	52	52	54	49	48	51	55	53	53
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	23°C	8.0	8.1	8.2	7.8	8.4	8.0	8.3	8.1	8.0
	-10°C	4.3	3.9	4.5	4.3	4.4	4.0	2.8	2.9	2.8

特許出願人 三井東圧化学株式会社